






**POLYMER AQUEOUS EMULSION CONTAINING FLUORINE****Publication number:** JP8020699**Publication date:** 1996-01-23**Inventor:** OGURA MASATSUNE; CHIBA SHIZUO**Applicant:** MITSUI DU PONT FLUORCHEMICAL**Classification:****- international:** **C08K5/42; C09D127/12; C08K5/00; C09D127/12;**  
(IPC1-7): C08L27/12; C08K5/42**- european:** C08K5/42; C09D127/12**Application number:** JP19940180479 19940711**Priority number(s):** JP19940180479 19940711**Also published as:** EP0718363 (A1)  
 WO9601871 (A1)  
 US5985966 (A1)  
 EP0718363 (A4)  
 BR9506032 (A)

more &gt;&gt;

**Report a data error he****Abstract of JP8020699**

**PURPOSE:**To obtain the subject new emulsion, containing an emulsion stabilizer having a specific structure, having high mechanical and thermal stabilities and hardly arousing a fear of polluting underground water. **CONSTITUTION:**This emulsion contains an emulsion stabilizer of the formula [Ph is phenyl; R is an 8-12C alkyl; (n) is 1-6; M is Na, K or NH<sub>4</sub>] in an amount of preferably 1.5-5wt.% based on the weight of a polymer containing fluorine. Furthermore, e.g. polytetrafluoroethylene or a tetrafluoroethylene- hexafluoropropylene copolymer can be cited as the polymer containing the fluorine. An emulsion stabilizer in which R is octyl or nonyl; (n) is 1-3; M is Na is preferred as the emulsion stabilizer of the formula.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20699

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	K J L			
C 0 8 K 5/42				

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平6-180479	(71) 出願人	000174851 三井・デュボンフロロケミカル株式会社 東京都千代田区猿樂町1丁目5番18号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月11日	(72) 発明者	小倉 正恒 千葉県市川市新井1-16-11
		(72) 発明者	千葉 静男 静岡県清水市石川新町10-5
		(74) 代理人	弁理士 青麻 昌二

(54) 【発明の名称】 含ふっ素ポリマー水性エマルジョン

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、機械的安定性及び熱的安定性が高く、また地下水汚染性の少ない含ふっ素ポリマー水性エマルジョンを提供することにある。

【構成】 本発明にかかわる含ふっ素ポリマー水性エマルジョンは、化学式

$R-Ph-O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2SO_2M$

(Phはフェニル基、Rは炭素数が8～12のアルキル基、nは1～6の数、MはNa、K又はNH<sub>4</sub>である)で示される乳化安定剤を含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化学式

$R-Ph-O-(CH_2, CH_2, O)_n-CH_2, CH_2, S$   
 $O, M$

(Phはフェニル基、Rは炭素数が8～12のアルキル基、nは1～6の数、MはNa、K又はNH<sub>4</sub>である)で示される乳化安定剤を含むことを特徴とする含ふっ素ポリマー水性エマルジョン。

【請求項2】 乳化安定剤をポリマー重量に対し1重量%以上含む請求項第1項記載の含ふっ素ポリマー水性エマルジョン

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は機械的安定性及び熱的安定性が高い新規な含ふっ素ポリマー水性エマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEという）水性エマルジョンは、米国特許第2559752号に開示されている乳化重合法で製造される。また多くの含フッ素ポリマーの水性エマルジョンも同様な方法で製造される。かかる方法によって得られた含ふっ素ポリマーの水性エマルジョンは金属などへの塗装剤、繊維、綿布などへの含浸剤、種々の材料への添加剤、更には防塵処理剤として使用されるが、エマルジョンそれ自体は機械的安定性に乏しいため、P-アルキルフェニルポリエチレングリコールエーテル（アルキル基の炭素数は8～10）の如きノニオン系界面活性剤で安定化するものが一般的である。しかしながら、上記界面活性剤の使用によっても、未だエマルジョンの安定化は不十分であり、蒸発、濃縮、希釈、移送、計量などを行う際に与えられる熱的及び機械的作用によりエマルジョンは不安定になる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、機械的安定性の高い含ふっ素ポリマー水性エマルジョンを提供することにある。例えば、本発明のエマルジョンの使用により機械的安定性の低さに起因する問題、即ちエマルジョンを攪拌、移送、噴霧する際に生ずる含ふっ素ポリマーのコロイド粒子の凝集によるポンプ、バルブ、ノズルなどの閉塞、及び同凝集物の容器壁、攪拌機などへの付着、更には同凝集物のエマルジョン内での浮遊などの現象を防止することが可能である。

【0004】 本発明の第2の目的は、熱的安定性の高い含ふっ素ポリマー水性エマルジョンを提供することにある。例えば本発明のエマルジョンの使用により、熱的安定性の低さに起因する問題、即ち高温時におけるエマルジョンの粘度上昇により生ずる金属及びガラス織布などへの塗装性及び含浸性の劣化を防止することが可能となる。

【0005】 本発明の第3の目的は、環境汚染、特に地下水汚染性の少ない含ふっ素ポリマー水性エマルジョンを提供することにある。例えば本発明のエマルジョンの使用により、PTFEエマルジョンで処理された物質を土中に混合又は埋立などに使用した場合に生ずる、エマルジョン中に含まれる乳化安定剤による地下水汚染を防止することが可能である。また本発明のエマルジョンは、機械的安定性及び熱的安定性が共に高いため、エマルジョンを蒸発濃縮することも又希釈することも可能である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明にかかわる含ふっ素ポリマー水性エマルジョンは、下記の化学式

$R-Ph-O-(CH_2, CH_2, O)_n-CH_2, CH_2, S$   
 $O, M$

(Phはフェニル基、Rは炭素数が8～12のアルキル基、nは1～6の数、MはNa、K又はNH<sub>4</sub>である)で示される乳化安定剤を含むことを特徴とする。

【0007】 本発明において含ふっ素ポリマーとは、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、又はふっ化ビニリデンの重合体、或はこれらを含む共重合体をいう。例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・フルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリふっ化ビニリデン及びふっ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体などを挙げることができる。

【0008】 本発明において、水性エマルジョンとは平均粒径が0.1～0.3μmの含ふっ素ポリマーのコロイド粒子を水中に1～75重量%含むものを言う。コロイド粒子の平均粒径は遠心沈降法により測定することができる。本発明の実施例及び比較例では、遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所製SA-CP4L）により測定された値を示した。

【0009】 乳化安定剤としては

$R-Ph-O-(CH_2, CH_2, O)_n-CH_2, CH_2, S$   
 $O, M$

の構造を有するものが使用される。Phはフェニル基、Rは炭素数が8～12のアルキル基で、特にオクチル基又はノニル基であることが好ましく、またオキシエチレン基の数nは1～6、特に1～3の範囲であることが好ましい。nの数が6を越えると親水性が大きくなり過ぎる為乳化剤としての効果が少なくなり、含ふっ素ポリマー水性エマルジョンの機械的安定性が悪くなると共にオキシエチレン基の影響が強くなりエマルジョンの熱安定性が低下する。またMはNa、K、NH<sub>4</sub>から選択されるが、水への溶解性が高いNaであることが好ましい。乳化安定剤の添加量は含ふっ素ポリマーの重量に対し1.0%以上、好ましくは1.5～5%の範囲である。

50 乳化安定剤の添加量が1.0%未満の量ではエマルジ

ンが不安定になり易い。一方上限値は限定的なものではないが、10%を越える量では経済的に不利で、5%以下の量であることが好ましい。特に本発明のエマルジョン中に含まれる乳化安定剤の量は、慣用のP-ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテルを乳化安定剤として使用した時に比べ、その含有量を1/2~1/3に低減することが可能である。

【0010】含ふ素ポリマーエマルジョンの機械的安定性は、エマルジョンを高速で攪拌するとエマルジョン中に含まれるコロイド粒子が衝突することにより会合し、見掛けの粒径が増加する割合を見て判断することができる。また攪拌によってコロイド粒子の一部は凝集物となつて攪拌機のローター、容器の壁に付着するか、又はフロックとなつてエマルジョンから分離する。このような場合には、エマルジョン中に残存するコロイド粒子の増減に関わり無く安定性が悪いと判断することができる。本発明においては以下に測定法を示す粒径増加率を以て機械的安定性の尺度とした。平均粒径( $S_1$ )のエマルジョン200mlを内径60mmのピーカーに取り、攪拌機(JANKE & KUNKEL GMBH & Co. KG製、ULTRA-TURRAX)のゼネレーター付シャフトをピーカーの底面から15mmの高さでピーカー中心より5mmずらしてセットし、ローターの回転速度20,500rpmで5分間攪拌し、次いで攪拌後のエマルジョンの平均粒径( $S_2$ )を測定し下式によって粒径増加率を計算した。

$$\text{粒径増加率}(\%) = (S_2 - S_1) / S_1 \times 100$$

機械的安定性は、下記の基準により判断される。

粒径増加率が0%以上-5%未満では良

粒径増加率が5%以上-10%未満では普通

粒径増加率が10%以上では悪

また攪拌により多量の凝集物が発生した場合も悪と判断される。

【0011】水性エマルジョンの粘度は、エマルジョンの温度が上昇するにしたがつて上昇する。夏季にエマルジョンを保存中に到達する温度、エマルジョンの使用温度、更にはエマルジョンを蒸発濃縮する温度において急激に粘度が上昇するエマルジョンは好ましくない。本発明の実施例及び比較例においては、含ふ素ポリマーの濃度が約60重量%の水性エマルジョンの20~60℃までの範囲の粘度をB型粘度計(東京計器製 形式BL)で測定した。30~60℃の範囲で粘度が急激に上昇するエマルジョンは熱安定性が悪いと判断される。

【0012】

【実施例1、2及び比較例1】エマルジョンの調整乳化重合法により得られた濃度約45重量%のPTFEの水性エマルジョン(以下原液と言う)に、表1に示す乳化安定剤をPTFE重量に対し2.2%加え緩やかに攪拌しつつ水を加えた濃度約30重量%のPTFE水性エマルジョンを調製し試料A、B、Cとした。

【0013】

【表1】

表1

試料	乳化安定剤の種類
A	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{-Ph-O-CH}_2\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
B	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{-Ph-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
C	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{-Ph-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

【0014】機械的安定性試験：試料A、B、Cの粒径増加率を前述の方法に従い測定した結果を表2に示す。慣用のP-ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテルを乳化安定剤を添加した試料C(比較例1)に比べて、本発明にかかわる乳化安定剤を添加した試料A(実施例1)及び試料B(実施例2)は機械的安定性が良好であった。

【0015】

【表2】

表2

実験番号	試料	攪拌前の平均粒径	攪拌後の平均粒径	粒径増加率	機械的安定性
実施例1	A	0.261 $\mu$	0.265 $\mu$	1.5%	良
実施例2	B	0.261 $\mu$	0.263 $\mu$	0.8%	良
比較例1	C	0.247 $\mu$	0.279 $\mu$	13.0%	悪

【0016】

【実施例3及び比較例2、3】

30 蒸発濃縮試験：原液に表3に示す乳化安定剤をPTFE重量に対し3.5%加え試料D、E、Fとした。これを丸底フラスコに入れ、150Wのマントルヒーターで水分を大気圧下で蒸発させ濃縮を行った。試料D(実施例3)は泡立ちが見られたが濃縮可能で60重量%のPTFE水性エマルジョンが得られた。試料E(比較例2)は多量の凝集物が発生し濃縮不能であった。試料F(比較例3)は泡立ちが激しく濃縮不能であった。

【0017】

【表3】

表3

試料	乳化安定剤の種類
D	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{-Ph-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
E	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{-Ph-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
F	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{-Ph-SO}_3\text{Na}$

【0018】

【実施例4及び比較例4】

50 熱的安定性試験：実施例3で得られた濃度60重量%の

試料D（実施例4）及び米国特許第3037953号に記載される方法で濃縮されたP-ノニルフェニルポリエチレングリコールエーテル（ $n=9$ ）をPTFEの重量に対し6.1重量%含むPTFE濃度60重量%の試料G（比較例4）の熱的安定性試験を行った結果を表4に示す。温度の上昇とともに試料Dの粘度は緩やかに上昇したのに対し、試料Gの粘度は40℃から60℃にかけて急激に上昇した。

【0019】

【表4】

表4

実験番号	試料	粘度 cP					熱的 安定性
		20℃	30℃	40℃	50℃	60℃	
実施例4	D	21.5	25.0	25.5	31.5	34.0	良
比較例4	G	22.5	21.5	22.5	56.0	97.0	悪

【0020】

【実施例5及び比較例5】

環境汚染試験：試料B及び試料Cを純水で希釈し、エマルジョン中の乳化安定剤の濃度が100ppmになるように調整した。この試料50mlを200mlのビーカーに取り、Ca(OH)<sub>2</sub>を5g加え、1時間スターラーで緩やかに攪拌した後デカンテーションし、上澄液中の乳化安定剤の濃度を測定した。試料B（実施例5）中の上澄液中の乳化安定剤の濃度は0であったが、試料C（比較例5）中の上澄液中の乳化安定剤の濃度は1000ppmであった。

【0021】

【発明の効果】本発明に関わる含ふっ素ポリマー水性エマルジョンは、慣用のP-ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテルを乳化安定剤とするエマルジョンに比べて、機械的安定性、熱的安定性が高く、また地下水を汚染する恐れも少ない。